

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-305087
(43)Date of publication of application : 18.10.2002

(51)Int.Cl. H05B 33/26
H05B 33/02
H05B 33/14
H05B 33/22

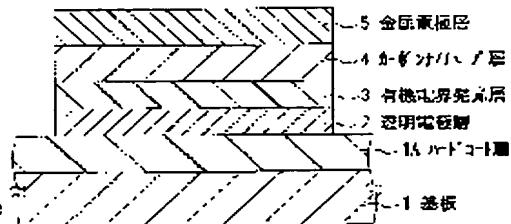
(21)Application number : 2001-107660 (71)Applicant : SONY CORP
(22)Date of filing : 05.04.2001 (72)Inventor : OKITA HIROYUKI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element high in efficiency and long in life.

SOLUTION: The organic electroluminescent element is constructed by laminating a hard coating layer 1A, a transparent electrode layer 2, an organic electroluminescent layer 3, a carbon nano-tube layer 4 and a metal electrode layer 5 in that order on a substrate 1. The carbon nano-tube layer 4 is composed of a nano-tube having metallic conductivity or such a carbon nano-tube that $n=m$, or $n-m$ is a multiple of 3 (n and m are chiral exponents), and is oriented in such a manner that an axis of the tube is perpendicular to a layer surface. When voltage is applied to such an element, a strong electric field is generated at the layer surface (the tip of the tube) even under low voltage, whereby many electrons are taken out of the carbon nano-tube to achieve light emission of high luminance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Organic electroluminescence devices which are organic electroluminescence devices equipped with the cathode which counters through an organic electroluminescence layer, and an anode plate, and are characterized by said cathode containing the carbon nanotube.

[Claim 2] Said cathode is organic electroluminescence devices according to claim 1 characterized by having a carbon nanotube layer in said organic electroluminescence layer side.

[Claim 3] Said carbon nanotube layers are organic electroluminescence devices according to claim 2 characterized by the shaft carrying out orientation perpendicularly to a stratification plane.

[Claim 4] Said carbon nanotube layers are organic electroluminescence devices according to claim 2 characterized by the chiral characteristics n and m consisting of a carbon nanotube with which $n=m$ or $n-m$ serves as a multiple of 3.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the organic electroluminescence devices which contain an organic compound in a component, and relates to the organic electroluminescence devices used especially suitable for an organic electroluminescence (Electroluminescence) display unit.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, light weight and thin shape-ization is accelerating various kinds of indicating equipments represented by a computer, television, portable communication equipment, etc., and development of a flat-panel display has been briskly promoted in connection with it. The flat-panel display excels the Braun tube, i.e., CRT (Cathode Ray Tube) equipment, in luminous efficiency, and it is not only lightweight, but is expected as a next-generation display. Among those, current commercialization is carried out the liquid crystal display (LCD;Liquid Crystal Display) of a active-matrix drive method. This LCD is the display of the type displayed in response to the light (back light) from the exterior, without emitting light oneself, and troubles, such as not having sufficient high-speed responsibility with a narrow angle of visibility with the large power consumption of a back light, are pointed out under the environment dark in a perimeter.

[0003] On the other hand, a back light is an unnecessary spontaneous light type flat-panel display, and the field emission display (FED;Field EmissionDisplay) and the organic electroluminescence display using an organic luminescent material have the large angle of visibility peculiar to a spontaneous light type. Moreover, it is thought that it is possible to aim at reduction of the further power consumption since what is necessary is just to make only a required pixel turn on, and it also has sufficient speed of response. FED is what accumulated the microscopic small electron source of micron size for every pixel, and emits light by the same principle of operation as CRT. Although the field emitter which emits an electron according to a field emission phenomenon is the closest to utilization as an electron source (cathode) of FED, about 80V and the point which should be improved [be / it / high] also have much operating voltage.

[0004] On the other hand, an organic electroluminescence display consists of an EL element of the structure whose organic electroluminescence layer which consists of an electronic transportation layer, a luminous layer, and an electron hole transportation layer was pinched between the cathode and the anode plates which counter, and the electron and electron hole which are poured in from each electrode recombine it by the luminous layer, and it emits light. Among those, an electronic transportation layer is for conveying the electron poured in from cathode to a light-emitting part, and a good electronic transportation ingredient has minimum the non-occupying molecular orbital (LUMO;Lowest Unoccupied Molecular Orbital) whose energy level corresponds only within a metallic material with a low work function. Therefore, in order to make LUMO and an energy level in agreement as much as possible and to pour in an electron efficiently as a cathode material for organic electroluminescence displays, an ingredient with a low work function is desirable.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, generally the metallic material with a low work function is activity chemically. For example, although calcium (calcium) and magnesium (Mg) are in agreement with LUMO of the tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (tris(8-hydroxyquinoline) aluminum;Alq3) which is an electronic transportation ingredient enough, there is a possibility of causing degradation of a component, by deteriorating in air or producing an organic material and a chemical reaction. Therefore, aluminum (aluminum) with a big work function etc. may be used for cathode. Although aluminum etc. is chemically stable, in order to carry out electron injection to LUMO of an electronic transportation layer conversely from the cathode which consists of these, a high electrical potential difference is needed. If operating voltage is high, ohm loss of a component increases, and not only effectiveness falls, but electric field strong beyond the need will promote counter diffusion, and parasitic recombination or a parasitic chemical reaction, and it will degrade an organic electroluminescence layer. Thus, although the conductivity of cathode and chemical stability affect the effectiveness and the life of an organic EL device, a cathode material which is satisfied with coincidence of these two conditions is not yet developed.

[0006] This invention was made in view of this trouble, and the purpose is in offering efficient and long lasting organic electroluminescence devices.

[0007]

[Means for Solving the Problem] As for the organic electroluminescence devices by this invention, cathode contains the carbon nanotube. A carbon nanotube has the spacial configuration which rounded off GURAFIN (monolayer graphite) to tubed, and is the carbon material of the shape of a cylinder (tube) with a diameter [of 0.5nm – 10nm], and a die length of 1 micrometer about. This carbon nanotube attracts attention with the diamond as an electronic ingredient of the cold cathode of FED recently. Unlike the electrode of the conventional thermionic emission mold, cold cathode can take out an electron, without heating, but there is the outstanding description that the electron beam of high intensity is acquired rather than a thermionic emission mold in a carbon nanotube electrode, further, for example, the field emission current density of a diamond -- 104 A/cm² it is -- although -- in a carbon nanotube, it becomes two or more 106 A/cm.

[0008] It is not necessary to constitute the organic electroluminescence devices by this invention so that this carbon nanotube may be included in cathode, consequently they do not need to become what was chemically equipped with the stable electron source while they have high field emission current density, and they do not need to set up operating voltage highly, and deterioration with time and degradation stop being able to produce them easily.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail with reference to a drawing.

[0010] Drawing 1 expresses the cross-section structure of the organic electroluminescence devices concerning the gestalt of 1 operation of this invention. On the substrate 1, these organic electroluminescence devices carry out the laminating of rebound ace court layer 1A, the transparent electrode layer 2, the organic electroluminescence layer 3, the carbon nanotube layer 4, and the metal-electrode layer 5 to order, and are constituted.

[0011] As for a substrate 1, consisting of a transparent ingredient is desirable, and polyethylene terephthalate (PET; Poly (Ethylene Terephthalate)) with a thickness of about 200 micrometers is used here, for example. As a substrate 1, macromolecule polymer system ingredients, such as a polycarbonate (PC-poly Carbonate), polyolefine (PO;Poly Olefin), and a polyether ape phon (PES;Poly Eter Sulphone), and thin film glass can be used besides this. Moreover, rebound ace court layer 1A is for coating a substrate 1 and raising substrate reinforcement, for example, consists of acrylic resin with a thickness of 6 micrometers. However, rebound ace court layer 1A does not necessarily need to be prepared.

[0012] It is an anode plate, the transparent electrode layer 2 has a large work function from vacuum level, in order to inject an electron hole into an electron hole transportation layer efficiently, and in order to take out light from a substrate 1 side, it is desirable to consist of ingredients which have translucency. Specifically, the multiple oxide (ITO;Indium Tin Oxide) of an indium and tin, the tin oxide (SnO₂), and a zinc oxide (ZnO) are mentioned as such an ingredient. It is desirable to use ITO from a viewpoint of productivity and a controllability especially, and the thickness is about 150nm.

[0013] The organic electroluminescence layer 3 is an organic compound layer which comes to carry out the laminating of the electron hole transportation layer 31, a luminous layer 32, and the electronic transportation layer 33 to order from the transparent electrode layer 2 side, and sets the total thickness to about 150nm. The electron hole transportation layer 31 conveys the electron hole poured in from the transparent electrode layer 2 to a luminous layer 32, as the ingredient of the electron hole transportation layer 31 -- benzine, a styrol amine, a triphenylamine, a porphyrin, triazole, an imidazole, OKISA diazole, the poly aryl alkane, a phenylenediamine, arylamine, OKIZAZORU, an anthracene, and full -- me -- non, the monomer, the oligomer, or the polymer of heterocycle type conjugated system, such as a hydrazone, stilbenes, these derivatives or a polysilane system compound, a vinylcarbazole system compound, a thiophene system compound, or an aniline system compound, can be used. Specifically alpha-naphthylphenyl diamine, a porphyrin, a metal tetra-phenyl porphyrin, metal naphthalocyanine, 4 and 4, 4-tris (3-methylphenyl phenylamino) triphenylamine, N, N and N, N-tetrakis (p-tolyl) p-phenylene diamine, N. Although the N, N, and N-tetra-phenyl 4, 4-diamino biphenyl, N-phenyl carbazole, a 4-G p-tolylamino stilbene, Pori (PARAFENIREMBINIREN), Pori (thiophene vinylene), Pori (2 and 2-thienyl pyrrole), etc. are mentioned It is not limited to these.

[0014] A luminous layer 32 is a field which an electron and an electron hole are poured in from each of the metal-electrode layer 5 and the transparent electrode layer 2 at the time of the electrical-potential-difference impression by the metal-electrode layer 5 and the transparent electrode layer 2, and these electrons and an electron hole recombine further. Moreover, the luminous layer 32 consists of organic materials, such as an ingredient with high luminous efficiency, for example, a low-molecular fluorochrome, a macromolecule of fluorescence, and a metal complex. Specifically, an anthracene, naphthalene, a phenanthrene, a pyrene, a chrysene, perylene, a butadiene, a coumarin, an acridine, a stilbene, a tris (8-quinolinolato) aluminum complex, a

bis(benzoquinolinolato) beryllium complex, and the Tori (dibenzo ylmethyl) phenanthroline europium complex JITORUI ruby nil biphenyl are mentioned.

[0015] The electronic transportation layer 33 is for conveying the electron poured in from the metal-electrode layer 5 to a luminous layer 32. As an ingredient of the electronic transportation layer 33, a quinoline, perylene, bis-styryl, pyrazines, or these derivatives are mentioned, for example. Specifically, tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (abbreviated name Alq3), an anthracene, naphthalene, a phenanthrene, a pyrene, a chrysene, perylene, a butadiene, a coumarin, an acridine, stilbenes, or these derivatives are mentioned.

[0016] Both the carbon nanotube layer 4 and the metal-electrode layer 5 function as cathode. That is, the carbon nanotube layer 4 mainly serves as an electron source, and the direction of the metal-electrode layer 5 mainly bears an electric flow as a wiring electrode.

[0017] About the carbon nanotube layer 4, the structure of a tube, size, etc. are arbitrary, and the thickness can be set to 2nm – about 1 micrometer. However, the shaft of a carbon nanotube shall carry out orientation perpendicularly to a stratification plane, and it shall consist of a countless point of the carbon nanotube with which a stratification plane stands close together here. Although the work function was considered as abolishing the energy-level difference in an interface with the electronic transportation layer 33 in the conventional electron source (cathode) in order to emit an electron efficiently, he is trying to raise the electron emission ability itself by the configuration and orientation of an ingredient with the gestalt of this operation.

[0018] Furthermore, although a metallic thing and what with exist in a carbon nanotube by the difference in a valence state, it is more desirable to be conductive good structure here. [like a semi-conductor] By the way, the structure of a carbon nanotube is determined by the chiral vector. The chiral vector supports the equator of the cylinder side of a tube, and is a two-dimensional grid vector of GURAFIN which develops [centering on a tube] and is obtained exactly. Therefore, a chiral vector is principal lattice vectors a_1 and a_2 . It is expressed as linear combination $na_1+ma_2 = (n, m)$. (n, m) are called a chiral characteristic, and at the time of $n=m$, at an armchair mold tube and the time of $m=0$, it becomes a zigzag mold tube, and when other, they become a chiral mold tube. Thus, although a chiral vector determines the spacial configuration of a tube uniquely, it is also governing the band condition of a carbon nanotube to it and coincidence. That is, the electronic state is the assembly of the single dimension energy band distributed to the linearity of N individual (number; N of the unit cell of the hexagon of the graphite contained in the unit cell of a tube is the function of n and m) which imposes the periodic boundary condition of a tube on the two-dimensional electronic state of GURAFIN, and is obtained, and metallic and when one of the discrete wave numbers of N individual of the direction of the equator comes to the degenerating point of the Fermi energy, and not coming to a degenerating point, a gap opens it and it serves as a semi-conductor. It is shown that the regulation (1 / 3 rules) will serve as a metal, otherwise, a semi-conductor if $n-m$ is the multiple of 3, and, in the case of an armchair mold tube ($n=m$), all are metals. Therefore, it is desirable to use an armchair mold tube or a nanotube with which $n-m$ serves as a multiple of 3 here.

[0019] The metal-electrode layer 5 is formed in order to compensate the conductivity of the carbon nanotube layer 4, and it mainly has the function as a wiring electrode. As such an ingredient, aluminum (aluminum), silver (Ag), gold (Au), copper (Cu), etc. are mentioned, for example. These metals may be used alone, or may raise and use stability as an alloy with other metals. In addition, thickness of the metal-electrode layer 5 is set to 100nm.

[0020] The organic electroluminescence devices which have such a configuration are the following, and can be made and manufactured.

[0021] First, coating is carried out by rebound ace court layer 1A which consists of acrylic resin with a thickness of 6 micrometers, for example, for example, the substrate 1 which consists of a PET with a thickness of 188 micrometers is prepared. On rebound ace court layer 1A of a substrate 1, sequential formation of following each class is carried out. First, ITO is formed in the thickness of 150nm for example, by reactant DC sputtering as a transparent electrode layer 2.

[0022] Subsequently, the organic electroluminescence layer 3 is formed on the transparent electrode layer 2. The organic electroluminescence layer 3 is formed by the vacuum deposition method by forming the electron hole transportation layer 31, a luminous layer 32, and the electronic transportation layer 33 in this order. that time -- for example, as an electron hole transportation layer 31, 4 and 4' bis[–] [N-(naphthyl)-N-phenylamino] biphenyl (alpha-NPD) is used as a luminous layer 32, and tris (8-hydroxyquinoline) aluminum is used for 4, 4, and 4-tris (3-methylphenyl phenylamino) triphenylamine (m-MTDATA) as an electronic transportation layer 33, respectively. In this way, total thickness of the organic electroluminescence layer 3 obtained is set to 150nm.

[0023] then, the organic electroluminescence layer 3 top -- for example, CVD (Chemical Vapor Depositin) -- the carbon nanotube layer 4 is formed using law. In addition, as a manufacturing method of a carbon nanotube, although there are an arc discharge method, the laser ablation method, etc., compared with these, a CVD method can be mass-produced, can be comparatively manufactured at low temperature, is excellent in the point that orientation control is possible, and desirable.

[0024] Moreover, although metal catalysts, such as cobalt (Co), are used for nanotube generation in a CVD method, as for this catalyst, it is indispensable that it is a particle. It is desirable to prepare a metal particle by

the reversed micelle method in such a metal particle and a list, although the preparation approach may be what kind of thing. By returning a metal ion in the very small space surrounded by the surface active agent, a reversed micelle method is the approach of compounding a metal nano particle, and is an approach well used for nano particle composition of gold or silver. In this way, the carbon nanotube layer 4 the shaft is carrying out [the layer] orientation perpendicularly to the stratification plane is formed by carrying out the cast of the particle of the metal catalyst acquired on a substrate, for example, supplying the dilution gas of acetylene and making it react. In addition, if the catalytic liquid obtained by the reversed micelle method is stable in atmospheric air, and is easy handling and it combines with screen printing or an ink jet printer, it can respond also to formation of a up to [large-area-izing of a component, patterning, and a curved surface].

[0025] Furthermore, the metal-electrode layer 5 with a thickness of 100nm it is thin from aluminum using a vacuum deposition method is formed on the carbon nanotube layer 4. Thus, organic electroluminescence devices are produced.

[0026] In these organic electroluminescence devices, an electron hole and an electron are mainly poured in from the carbon nanotube layer 4 with the transparent electrode layer 2, respectively by impressing a predetermined electrical potential difference between the transparent electrode layer 2 and the metal-electrode layer 5. These electron holes and an electron are conveyed to a luminous layer 32 through the electron hole transportation layer 31 and the electronic transportation layer 33, and when these recombine, luminescence takes place. Here, since it had the carbon nanotube layer 4 which has a stacking tendency as an electron source, electric field strong against a stratification plane (tube point) arise also by the low battery, and since many electrons are picked out from a carbon nanotube, luminescence serves as high brightness. For example, it is brightness 104 cd/m², using operating voltage as 8V. Light can be made to emit.

[0027] Thus, in the gestalt of this operation, since the carbon nanotube layer 4 was formed as an electron source of organic electroluminescence devices, even if it is low operating voltage, sufficient quantity of a field emission electron is obtained, and high brightness-ization of a component can be attained. Moreover, with the gestalt of this operation, since the shaft of a tube was made to carry out orientation of the carbon nanotube layer 4 to a stratification plane perpendicularly, an electron can be taken out more effectively.

[0028] Moreover, since the stable carbon nanotube layer 4 was chemically formed so that the electronic transportation layer 33 might be touched, degradation by both chemical reaction is prevented.

[0029] As mentioned above, although the gestalt of operation was mentioned and this invention was explained, this invention is not limited to the gestalt of the above-mentioned implementation, and can deform variously. For example, you may make it the configuration of organic electroluminescence devices insert and add various kinds of stratum functionale, such as preparing a protective layer for degradation prevention etc. not only on a thing but on the metal-electrode layer 5 explained with the gestalt of the above-mentioned implementation. However, as for a carbon nanotube layer, it is desirable to prepare so that an electronic transportation layer may be touched also in such a case. Incidentally, a protective layer can close organic electroluminescence devices, can intercept oxygen and moisture, and can form them by silicon oxide (SiO_x), silicon nitride (SiN_x), the aluminum oxide (AlO_x), aluminum nitride (AlN_x), etc.

[0030]

[Effect of the Invention] Since cathode contains the carbon nanotube according to the organic electroluminescence devices given in any 1 term of claim 1 thru/or claim 4 as explained above, the amount of the electron which can be picked out from cathode increases. Therefore, it becomes possible to obtain luminescence of the high brightness in low operating voltage. Moreover, since cathode consists of stable ingredients chemically, deterioration with time and degradation are prevented and can carry out reinforcement.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a sectional view showing the outline configuration of the organic electroluminescence devices concerning the gestalt of 1 operation of this invention.

[Description of Notations]

1 [-- An organic electroluminescence layer 31 / -- An electron hole transportation layer, 32 / -- A luminous layer, 33 / -- An electronic transportation layer, 4 / -- A carbon nanotube layer, 5 / -- Metal-electrode layer]
-- A substrate, 1A -- A rebound ace court layer, 2 -- A transparent electrode layer, 3

[Translation done.]

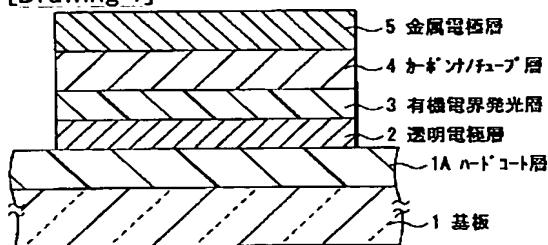
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-305087
(P2002-305087A)

(43)公開日 平成14年10月18日 (2002.10.18)

(51)Int.Cl.⁷
H 05 B 33/26
33/02
33/14
33/22

識別記号

F I
H 05 B 33/26
33/02
33/14
33/22

テマコート⁷ (参考)
Z 3 K 0 0 7
A
B
D

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-107660(P2001-107660)

(22)出願日 平成13年4月5日 (2001.4.5)

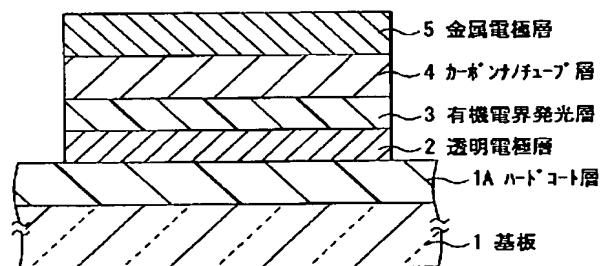
(71)出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号
(72)発明者 沖田 裕之
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(74)代理人 100098785
弁理士 藤島 洋一郎
F ターム(参考) 3K007 AB06 AB11 AB18 CA01 CB01
CC00 DA01 DB03 EB00

(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 高効率、長寿命の有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 有機電界発光素子は、基板1の上に、ハードコート層1A、透明電極層2、有機電界発光層3、カーボンナノチューブ層4および金属電極層5を順に積層して構成されている。カーボンナノチューブ層4は、金属的な導電性を有するもの、n=mまたはn-mが3の倍数 (n, mはカイラル指数) となるようなカーボンナノチューブからなり、層面に対してチューブの軸が垂直となるように配向している。このような素子に電圧を印加すると、低電圧でも層面(チューブ先端部)には強い電界が生じ、カーボンナノチューブから多くの電子が取り出され、高輝度な発光が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機電界発光層を介して対向する陰極と陽極とを備えた有機電界発光素子であって、前記陰極がカーボンナノチューブを含んでいることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 前記陰極はカーボンナノチューブ層を前記有機電界発光層の側に有することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 前記カーボンナノチューブ層はその軸が層面に対し垂直方向に配向していることを特徴とする請求項2記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 前記カーボンナノチューブ層はカイラル指数 n, m が $n = m$ または $n - m$ が 3 の倍数となるカーボンナノチューブからなることを特徴とする請求項2記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機化合物を構成要素に含む有機電界発光素子に係り、特に、有機EL (Electroluminescence) ディスプレイ装置に好適に用いられる有機電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、コンピュータやテレビジョン、携帯用通信機器などに代表される各種の表示装置は軽量・薄型化が加速化しており、それに伴ってフラットパネルディスプレイの開発が盛んに推し進められてきている。フラットパネルディスプレイは、軽量であるだけでなく、ブラウン管すなわちCRT (Cathode Ray Tube) 装置よりも発光効率に優れており、次世代表示装置として期待されている。そのうち、現在商品化されているのはアクティブマトリクス駆動方式の液晶ディスプレイ (LCD; Liquid Crystal Display) である。このLCDは、自ら発光せずに外部よりの光 (バックライト) を受けて表示するタイプのディスプレイであり、周囲が暗い環境下ではバックライトの消費電力が大きい、視野角が狭い、十分な高速応答性を備えていない等の問題点が指摘されている。

【0003】 これに対し、フィールドエミッションディスプレイ (FED; Field Emission Display) や、有機発光材料を用いた有機ELディスプレイは、バックライトが不要である自発光型のフラットパネルディスプレイであり、自発光型特有の広い視野角を有している。また、必要な画素のみを点灯させればよいので更なる消費電力の低減を図ることが可能であり、十分な応答速度も備えていると考えられている。FEDは、画素毎にミクロンサイズの極微小電子源を集積したもので、CRTと同様の動作原理で発光する。FEDの電子源 (陰極) としては、電界放射現象によって電子を放出するフィールドエミッタが最も実用化に近いが、動作電圧が80V程度と高いなど改善すべき点も多い。

【0004】 一方、有機ELディスプレイは、対向する陰極と陽極の間に、電子輸送層、発光層および正孔輸送層からなる有機電界発光層を挟んだ構造のEL素子からなり、それぞれの電極から注入される電子と正孔が発光層で再結合して発光する。そのうち、電子輸送層は、陰極から注入された電子を発光部に輸送するためのものであり、良好な電子輸送材料は仕事関数が低い金属材料に限ってエネルギー準位が一致する最低非占有分子軌道 (LUMO; Lowest Unoccupied Molecular Orbital) を

有する。従って、有機ELディスプレイ用の陰極材料としては、できるだけLUMOとエネルギー準位を一致させ、効率よく電子を注入するために、仕事関数が低い材料が好ましい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、仕事関数が低い金属材料は一般的には、化学的に活性である。例えば、カルシウム (Ca) やマグネシウム (Mg) は電子輸送材料であるトリス (8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム (tris(8-hydroxyquinoline)aluminum; Alq₃) のLUMOと十分一致するが、空気中で変質したり、有機材料と化学反応を生じたりすることにより、素子の劣化を招く虞がある。そのために、仕事関数が大きなアルミニウム (Al) 等が陰極に用いられることがある。Al等は化学的に安定であるが、逆に、これらよりなる陰極から電子輸送層のLUMOに電子注入するためには、高い電圧が必要となる。動作電圧が高いと、素子のオーム損失が増大して効率が低下するだけでなく、必要以上に強い電界が相互拡散や寄生的な再結合あるいは化学反応を促進して有機電界発光層を劣化させる。このように、陰極の導電性と化学的安定性は有機EL素子の効率や寿命に影響を与えるが、この2つの条件を同時に満足するような陰極材料は未だ開発されてはいない。

【0006】 本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高効率、長寿命の有機電界発光素子を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明による有機電界発光素子は、陰極がカーボンナノチューブを含んでいるものである。カーボンナノチューブは、グラフィン (単層グラファイト) を筒状に丸めた立体構造を有し、およそ直径0.5nm～10nm、長さ1μmの円筒 (チューブ) 状の炭素材料である。このカーボンナノチューブは、最近、FEDの冷陰極の電子材料としてダイヤモンドと共に注目されている。冷陰極は、従来の熱電子放出型の電極とは異なり、加熱することなく電子を取り出すことができるが、カーボンナノチューブ電極には更に、熱電子放出型よりも高強度の電子ビームが得られるという優れた特徴がある。例えば、ダイヤモンドの電界放出電流密度は10⁴ A/cm² であるが、カーボンナノチューブでは10⁶ A/cm² 以上にもなる。

【0008】本発明による有機電界発光素子は、陰極にこのカーボンナノチューブを含むように構成したものであり、その結果、高い電界放出電流密度を有すると共に化学的に安定な電子源を備えたものとなり、動作電圧を高く設定する必要がなく、かつ、経時的変質や劣化が生じ難くなる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0010】図1は、本発明の一実施の形態に係る有機電界発光素子の断面構造を表すものである。この有機電界発光素子は、例えば、基板1の上に、ハードコート層1A、透明電極層2、有機電界発光層3、カーボンナノチューブ層4および金属電極層5を順に積層して構成されている。

【0011】基板1は、透明な材料からなることが好ましく、ここでは、例えば厚さ200μm程度のポリエチレンテレフタレート(PET; Poly(Ethylene Terephthalate))を用いる。基板1としては、これ以外にもポリカーボネート(PC; Poly Carbonate)、ポリオレフィン(PO; Poly Olefin)およびポリエーテルサルфон(PES; Poly Eter Sulphone)などの高分子ポリマー系材料や、薄膜ガラスを用いることができる。また、ハードコート層1Aは、基板1をコーティングして基板強度を向上させるためのものであり、例えば厚さ6μmのアクリル樹脂から構成される。但し、ハードコート層1Aは必ずしも設けられる必要はない。

【0012】透明電極層2は、陽極であり、効率良く正孔を正孔輸送層に注入するために真空準位からの仕事関数が大きく、かつ、基板1の側から光を取り出すために透光性を有する材料から構成されていることが望ましい。そのような材料として具体的には、インジウムとスズの複合酸化物(ITO; Indium Tin Oxide)、酸化スズ(SnO₂)、酸化亜鉛(ZnO)が挙げられる。特に、生産性、制御性の観点からはITOを用いるのが好ましく、その厚みは例えば150nm程度である。

【0013】有機電界発光層3は、透明電極層2の側から順に、正孔輸送層31、発光層32および電子輸送層33が積層されてなる有機化合物層であり、その総厚を例えば150nm程度とする。正孔輸送層31は、透明電極層2から注入された正孔を発光層32まで輸送するものである。正孔輸送層31の材料としては、例えば、ベンジン、スチリルアミン、トリフェニルアミン、ポルフィリン、トリアゾール、イミダゾール、オキサジアゾール、ポリアリールアルカン、フェニレンジアミン、アリールアミン、オキザゾール、アントラセン、フルオレン、ヒドロゾン、スチルベン、あるいはこれらの誘導体、または、ポリシラン系化合物、ビニルカルバゾール系化合物、チオフェン系化合物あるいはアニリン系化合物等の複素環式共役系のモノマー、オリゴマーあるいは

ポリマーを用いることができる。具体的には、α-ナフチルフェニルジアミン、ポルフィリン、金属テトラフェニルポルフィリン、金属ナフタロシアニン、4, 4, 4-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン、N, N, N, N-テトラキス(p-トリル)p-フェニレンジアミン、N, N, N, N-テトラフェニル4, 4-ジアミノビフェニル、N-フェニルカルバゾール、4-ジ-p-トリルアミノスチルベン、ポリ(パラフェニレンビニレン)、ポリ(チオフェンビニレン)、ポリ(2, 2-チエニルピロール)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0014】発光層32は、金属電極層5および透明電極層2による電圧印加時に、金属電極層5および透明電極層2のそれから電子および正孔が注入され、さらにこれら電子および正孔が再結合する領域である。また、発光層32は、発光効率が高い材料、例えば、低分子蛍光色素、蛍光性の高分子、金属錯体等の有機材料から構成されている。具体的には、例えば、アントラゼン、ナフタリン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ブタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体、ビス(ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体、トリ(ジベンゾイルメチル)フェナントロリンユーロピウム錯体ジトルイルビニルビフェニルが挙げられる。

【0015】電子輸送層33は、金属電極層5から注入される電子を発光層32に輸送するためのものである。電子輸送層33の材料としては、例えば、キノリン、ペリレン、ビススチリル、ピラジン、またはこれらの誘導体が挙げられる。具体的には、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(略称Alq₃)、アントラゼン、ナフタリン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ブタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、またはこれらの誘導体が挙げられる。

【0016】カーボンナノチューブ層4および金属電極層5は、共に陰極として機能する。すなわち、カーボンナノチューブ層4は主に電子源となり、金属電極層5の方は、主に配線電極として電気的導通を担う。

【0017】カーボンナノチューブ層4については、チューブの構造、サイズ等は任意であり、その層厚は、例えば2nm～1μm程度とすることができます。但し、ここでは、カーボンナノチューブの軸が層面に対し垂直方向に配向し、層面が林立するカーボンナノチューブの無数の先端部からなるものとする。効率良く電子を放出するために、従来の電子源(陰極)では、電子輸送層33との界面におけるエネルギー準位差をなくすよう仕事関数が考慮されていたが、本実施の形態ではこのようにして、材料の形状と配向により電子放出能自体を向上させようとしている。

【0018】更に、カーボンナノチューブには、価電子状態の違いによって金属的なものと半導体的なものが存

在するが、ここでは導電性の良い構造である方が好ましい。ところで、カーボンナノチューブの構造はカイラルベクトルにより決定される。カイラルベクトルは、チューブの円筒面の赤道に対応しており、丁度、チューブを軸に沿って展開して得られるグラフィンの2次元格子ベクトルである。よって、カイラルベクトルは基本格子ベクトル a_1, a_2 の線形結合 $na_1 + ma_2 = (n, m)$ として表される。 (n, m) はカイラル指数と呼ばれ、 $n=m$ のときにはアームチェア型チューブ、 $m=0$ のときにはジグザグ型チューブ、それ以外の場合にはカイラル型チューブとなる。このように、カイラルベクトルはチューブの立体構造を一意的に決定するが、それと同時に、カーボンナノチューブのバンド状態をも支配している。すなわち、その電子状態はグラフィンの2次元電子状態にチューブの周期境界条件を課して得られるN個（チューブの単位胞に含まれるグラファイトの六角形の単位胞の数；Nはnとmの関数）の線形に分散する一次元エネルギー帯の集まりであり、赤道方向のN個の離散的な波数の1つがフェルミエネルギーの縮重点にくる場合には金属的、縮重点にこない場合にはギャップが開き半導体となる。その規則（1/3則）は、 $n-m$ が3の倍数であれば金属、そうでなければ半導体となることを示しており、アームチェア型チューブ（ $n=m$ ）の場合は全てが金属である。従って、ここでは、アームチェア型チューブ、または、 $n-m$ が3の倍数となるようなナノチューブを用いることが好ましい。

【0019】金属電極層5は、カーボンナノチューブ層4の導電性を補うために設けられるものであり、主に配線電極としての機能を有している。そのような材料としては、例えば、アルミニウム（Al）、銀（Ag）、金（Au）、銅（Cu）などが挙げられる。これらの金属は単体で用いてもよく、または、他の金属との合金として安定性を高めて使用してもよい。なお、金属電極層5の厚みは例えば100nmとする。

【0020】このような構成を有する有機電界発光素子は、例えば、以下のようにして製造することができる。

【0021】まず、例えば厚さ $6\mu\text{m}$ のアクリル樹脂からなるハードコート層1Aによりコーティングされている、例えば厚さ $188\mu\text{m}$ のPETからなる基板1を用意する。基板1のハードコート層1Aの上に、以下の各層を順次形成する。まず、透明電極層2として、例えば、反応性D-Cスパッタリングにより、ITOを 150nm の厚さに形成する。

【0022】次いで、透明電極層2の上有機電界発光層3を形成する。有機電界発光層3は、例えば真空蒸着法により、正孔輸送層31、発光層32および電子輸送層33をこの順に成膜することにより形成される。その際には、例えば、正孔輸送層31として4,4,4-トリフェニルアミン（m-MTDATA）を、発光層32として

4,4'-ビス[N-(ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α -NPD)を、電子輸送層33としてトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムをそれぞれ用いる。こうして得られる有機電界発光層3の総厚は、例えば 150nm とする。

【0023】続いて、有機電界発光層3上に、例えばCVD (Chemical Vapor Depositin) 法を用いてカーボンナノチューブ層4を形成する。その他にもカーボンナノチューブの製造法としては、アーク放電法、レーザアブレーション法などがあるが、CVD法は、これらに比べ、大量生産が可能であり、比較的低温で製造でき、配向制御が可能であるという点で優れており、好ましい。

【0024】また、CVD法におけるナノチューブ生成には、例えばコバルト(Co)などの金属触媒が用いられるが、この触媒は微粒子であることが必須である。そのような金属微粒子、並びに調製方法はどのようなものであってもよいが、金属微粒子を逆ミセル法により調製することが好ましい。逆ミセル法とは、表面活性剤に囲まれた微少な空間の中で金属イオンを還元することによって金属ナノ粒子を合成する方法であり、金や銀のナノ粒子合成にはよく用いられる方法である。こうして得られる金属触媒の微粒子を基板上にキャストし、例えばアセチレンの希釀ガスを供給して反応させることにより、軸が層面に対し垂直方向に配向しているカーボンナノチューブ層4が形成される。なお、逆ミセル法で得た触媒液は、大気中で安定であり、取り扱いが容易であり、スクリーン印刷法やインクジェットプリンタと組み合わせれば素子の大面積化、パターニング、曲面上への形成にも対応可能である。

【0025】更に、カーボンナノチューブ層4上に、例えば、真空蒸着法を用いてAlよりなる厚さ 100nm の金属電極層5を形成する。このようにして、有機電界発光素子が作製される。

【0026】この有機電界発光素子では、透明電極層2と金属電極層5との間に所定の電圧が印加されることにより、透明電極層2と、主にカーボンナノチューブ層4から、それぞれ正孔および電子が注入される。これら正孔および電子は、正孔輸送層31および電子輸送層33を介して発光層32に輸送され、これらが再結合することにより発光が起こる。ここでは、電子源として配向性のあるカーボンナノチューブ層4を備えるようにしたので、低電圧でも層面（チューブ先端部）には強い電界が生じ、カーボンナノチューブから多くの電子が取り出されるので、発光は高輝度となる。例えば、動作電圧を8Vとして輝度 10^4cd/m^2 で発光させることができる。

【0027】このように、本実施の形態においては、有機電界発光素子の電子源としてカーボンナノチューブ層4を設けるようにしたので、低い動作電圧であっても十分な量の電界放出電子が得られ、素子の高輝度化を図る

ことができる。また、本実施の形態では、カーボンナノチューブ層4はチューブの軸が層面に垂直方向に配向するようにしたので、より効果的に電子を取り出すことができる。

【0028】また、化学的に安定なカーボンナノチューブ層4を電子輸送層33に接するように設けたので、両者の化学反応による劣化が防止される。

【0029】以上、実施の形態を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、種々変形が可能である。例えば、有機電界発光素子の構成は、上記実施の形態で説明したものに限らず、金属電極層5の上に劣化防止等のために保護層を設けるなど各種の機能層を挿入・付加するようにしてもよい。但し、その場合にも、カーボンナノチューブ層は電子輸送層に接するように設けることが望ましい。ちなみに、保護層は、有機電界発光素子を封止し、酸素や水分を遮断するものであり、例えば、酸化ケイ素(SiO_x)、窒化ケイ素(SiN_x)、酸化アルミニウム(AI

*O_x)、窒化アルミニウム(AIN)などにより形成することができる。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の有機電界発光素子によれば、陰極がカーボンナノチューブを含んでいるので、陰極から取り出せる電子の量が多くなる。よって、低い動作電圧で高輝度の発光を得ることが可能となる。また、陰極が化学的に安定な材料で構成されるので、経時的変

10 質や劣化が防止されて長寿命化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係る有機電界発光素子の概略構成を表す断面図である。

【符号の説明】

1…基板、1A…ハードコート層、2…透明電極層、3…有機電界発光層、31…正孔輸送層、32…発光層、33…電子輸送層、4…カーボンナノチューブ層、5…金属電極層

【図1】

